Федеральное агенство по образованию

Пензенский Государственный Педагогический Университет им В.Г. Белинского

Факультет естественно-географический

Кафедра химии, теории и методики обучения химии

Курсовая работа

**«Задачи по кинетике цепных, фотохимических и гетерогенных реакций при подготовке школьников к олимпиадам»**

Выполнила студентка гр. Х-41:

Костригина Юлия Юрьевна.

Преподаватель доцент, к.п.н.

Артемьев В. П.

Пенза, 2008

**Содержание**

Введение

Глава 1. Кинетика цепных реакций

1.1 Вопросы для самоконтроля

1.2 Примеры

1.3. Задачи

Глава 2. Кинетика фотохимических реакций

2.1 Вопросы и задания для самоконтроля

2.2 Примеры

2.3 Задачи

Глава 3. Кинетика гетерогенных реакций

3.1. Примеры

3.2. Задачи

Литература

**Введение**

Физическая химия – наука, которая изучает общие закономерности физических процессов и является теоретической основой всей химической науки и технологии химических производств. Одним из наиболее важных разделов физической химии является химическая кинетика. В данной курсовой работе приведен перечень вопросов и задач по трем разделам химической кинетики. Эти задачи носят комплексный характер и позволяют ученикам подготовиться к химическим олимпиадам. Целью курсовой работы явился подбор заданий по химической кинетике, адаптация их к требованиям химических олимпиад для школьников, а так же разработка методики их решения с учетом межпредметных связей с математикой и физикой.

Решение задач дает возможность применить теоретические знания на практике, расширить, углубить и систематизировать их, стимулируют мыслительную деятельность учеников, развивают последовательность в действиях.

**Глава 1. Кинетика цепных реакций**

**1.1 Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Дайте определение цепных реакций.
2. Поясните термин «активный центр». Какие частицы можно отнести к этому понятию?
3. В чем различия между материальными и энергетическими цепями? Приведите примеры.
4. Перечислите стадии цепной реакции на конкретном примере.
5. Каковы возможные пути возникновения свободных радикалов и атомов?
6. Какие вещества называют инициаторам? Приведите примеры.
7. Укажите различные типы реакций продолжения цепи.
8. Сформулируйте принцип неуничтожимости свободной валентности, введенный Н.Н. Семеновым.
9. Поясните на примерах термины: а) «линейный обрыв»; б) «квадратичный обрыв».
10. Какие превращения являются неразветвленными цепными реакциями?
11. Поясните термины: «звено цепи», средняя «длина цепи». Приведите математическое определение средней длины цепи.
12. Покажите на конкретном примере, что при стационарном протекании неразветвленной цепной реакции скорость зарождения цепи равна скорости обрыва. υ0= υf.
13. Приведите выражение для определения скорости неразветвленной цепной реакции с учетом длины цепи.
14. Перечислите кинетические особенности неразветвленной цепной реакции.
15. Приведите вывод кинетического уравнения зависимости скорости неразветвленной цепной реакции от времени.
16. В чем заключается различие диффузионной и кинетической областей протекания реакций обрыва цепей?
17. Приведите уравнения константы скорости реакции обрыва цепей на стенках для цилиндрического сосуда.
18. Покажите, какой вид принимает уравнение константы скорости реакции обрыва, если реакция протекает: а) в диффузионной области, б) в кинетической области.
19. Какие реакции называют разветвленными? Приведите примеры.
20. Выведите уравнение для зависимости скорости разветвленной цепной реакции от времени.
21. Проанализируйте кинетическое уравнение в случая: а) g > f; б) f > g ; в) f = g.
22. Сформулируйте принцип частично-стационарных концентраций Н.Н. Семенова.
23. Выведите кинетическое уравнение для скорости реакции окисления водорода с учетом общепринятого механизма, используя принцип частично – стационарных концентраций. Полученный результат сравните с уравнением из вопроса 20.
24. Какие типы самовоспламенения возможны в химических реакциях? В чем существенное различие между ними?
25. Поясните термин: «предел воспламенения». Объясните с помощью теории Н.Н. Семенова появление первого (нижнего) и второго (верхнего) пределов воспламенения на примере реакции окисления фосфора.
26. От каких параметров зависит положение первого и второго пределов воспламенения?
27. представьте в координатах (p, T) область воспламенения гремучей смеси (H2 и O2). Какое название получила эта область? Укажите положение первого и второго пределов воспламенения. Какой характер имеет их зависимость от температуры?
28. Какова природа третьего предела воспламенения : в общем случае; для реакций окисления водорода?
29. Каким путем можно определить выражение для точки мыса полуострова воспламенения?
30. Перечислите кинетические особенности разветвленных цепных реакций.
31. В чем различие понятий: отрицательное и положительное взаимодействия цепей?
32. покажите в случае положительного взаимодействия цепей, почему смесь может воспламеняться при условии f <g?
33. Какие процессы называют реакциями «вырожденного взрыва» или цепными реакциями с вырожденным разветвлением цепей? Приведите примеры.
34. Выедите кинетическое уравнение для начальной стадии реакции с вырожденным разветвлением и линейным обрывом цепей.
35. Получите кинетическое уравнение для реакции с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом цепей.

**1.2** **Примеры**

* 1. М. Боденштейн и С. Линд при изучении реакции H2 + Br2 → 2HBr экспериментально установили (1906), что скорость образования HBr в интервале температур 501-575 К выражается кинетическим уравнением

d[HBr] l [H2][Br2]½

υ = ———— = ————————

dt 1+ m[HBr]/ [Br2]

где l и m – константы.

Дж. Христиансен, К. Герцфельд и М. Поляни (1919) независимо предложили следующую схему цепного процесса для объяснения механизма данной темновой реакции и опытных данных

1

Br2 → Br· + Br· - зарождение цепи

2

Br· + H2 → HBr + H·

3 - реакции продолжения цепи

H· + Br· → HBr + Br·

4

H· + HBr → H2 + Br· - ингибирование цепи

5

Br· + Br· → Br2 - обрыв цепи

(Позднее было показано, что правильнее записать последнюю стадию в виде Br· + Br· + М → Br2 + М, где М – некоторая молекула, но в данном случае это несущественно.)

*Задание:* на основании предложенного механизма, полагая концентрации [H·] и [Br·] малыми и стационарными, получите кинетическое уравнение реакции и выразите l и m через константы элементарных стадий.

*Решение :* запишем выражение для скорости образования продукта HBr, исходя из приведенной в условии схемы

d[HBr]

υ = ———— = k2[Br·][H2] + k3[H·][Br2 -k4[H·][HBr]

dt

Применив принцип квазистационарных концентраций к H· и Br·, можно записать

d[Br·]

———— = 2k1[Br2] - k2[Br·][H2] + k3[H·][Br2] –

dt

- k4[H·][HBr] - 2k5 [Br·]2 = 0 (2)

d[H·]

———— = k2[Br·][H2] - k3[H·][Br2] – k4[H·][HBr] = 0 (3)

dt

суммируя (2) и (3), получим

k1[Br2] - k5 [Br·]2 = 0 (4)

откуда

k1

[Br·] = (——)½[Br2]½ (5)

k5

из уравнения (3) выразим [H·] через [Br·] и (5)

k2[Br·][H2] k2(k1/ k5)½ [H2] [Br2]½

[H·] = ——————— = ————————

k3[Br2] +k4[HBr] k3[Br2] +k4[HBr] (6)

Соотношения (5) и (6) указывают на то, что концентрации инициаторов цепного процесса зависят от констант скорости элементарных стадий, приведенных выше, и концентраций исходных веществ и продуктов (для [H·]). Подставляя в (1) концентрации H· и Br· - соотношении (5) и (6), получим искомое кинетическое уравнение для скорости образования HBr

d[HBr]

———— = k2(k1/ k5)½ [H2] [Br2]½ + { k3[Br2] – k4[HBr] }×

dt

k2(k1/ k5)½ [H2] [Br2]½ 2k2(k1/ k5)½ [H2] [Br2]

× ———————— = —————————— (7)

k3[Br2] +k4[HBr] 1+ k4[HBr]/ k3[Br2]

Уравнение (7) идентично опытному при условии, что

l =2k2(k1/ k5)½ и m = k4/ k3

* 1. Кинетическое исследование разложения диметилсульфоксида (CH3SOCH3) путем измерения скорости образования метана показало, что эта реакция имеет первый порядок, опытная энергия активации равна 11,5 кДж · моль-1 . Для объяснения экспериментальных данных был предложен следующий цепной механизм реакции

k1

CH3SOCH3→·CH3+ SOCH3 (1)

k2

·CH3+CH3SOCH3→CH4 + ·CH2SOCH3 (2)

k3

·CH2SOCH3→CH2SO+·CH3 (3)

k4

·CH3+·CH2SOCH3→ продукты (4)

Энергия активации элементарных стадий соответственно равны Е1 = 16 кДж · моль-1 , Е2 = 2,4 кДж · моль-1 , Е3 = 4,8 кДж · моль-1 , Е4 ≈ 0. Применив принцип квазистационарных концентраций к радикалам ·CH3 и ·CH2SOCH3 и полагая, что скорость обрыва цепи (4) существенно меньше скорости ее продолжения (2), покажите, что схема согласуется с экспериментальными кинетическими результатами.

*Решение:* обозначим скорости элементарных стадий через υ1, υ2, υ3, υ4. в этом случае скорость образования метана запишется так

υ2=k2[·CH3][CH3SOCH3]. (1)

Применение принципа квазистационарных концентраций к ·CH3 и ·CH2SOCH3 позволяет написать

d[·CH3]

(2) ——— = υ1 - υ2 + υ3 - υ4 = 0

dt

(3) d[·CH2SOCH3]

—————— = υ2 - υ3 - υ4 = 0

dt

путем сложения (2) и (3) находим, что υ1 = 2υ4, т.е.

k1 [CH3SOCH3]

[·CH2SOCH3] = ——————— (4)

2к4[·CH3]

Согласно уравнению (3) с учетом условий задачи,

υ2=υ3+υ4≈υ3 (5)

на основании предложенного механизма процесса, учитывая (4) , получим

k1 [CH3SOCH3]

k2 [·CH3] [CH3SOCH3] =k3 ———————

или 2k4 [·CH3]

k1k3 [CH3SOCH3]

k2 [·CH3]2 [CH3SOCH3] =———————————

2 k4

Откуда извлекаем [·CH3]

k1k3

[·CH3] = (————)½ (6)

2k2 k4

Подстановка выражения (6) в формулу (1) позволяет получить искомое уравнение для скорости образования метана

k1k2 k3

υ= υ2 = (————)½[CH3SOCH3] (7)

2 k4

Которое имеет первый порядок по исходному веществу, что соответствует опытным данным.

Выразим теперь опытную константу скорости через ki

Ea k1k2 k3

kоп = Аexp[- ——] = (———)½ (8)

RT 2 k4

Учитывая, что каждую константу скорости элементарной стадии можно выразить аналогичным образом

Ea

ki = Аi,exp[- ——](9)

RT

Путем несложных операций с выражениями (8) и (9) получаем (используется стандартный прием: последовательное логарифмирование и дифференцирование по температуре указанных уравнений)

Еа = ½ (Е1 + Е2 + Е3 – Е4) = ½(16+ 4,8 + 2,4)= 11,6 кДж · моль-1 (10)

Рассчитанное значение энергии активации изучаемого процесса хорошо совпадает с указанной в условии опытной величиной

**1.3\*.**Исследуют полимеризацию алкена М (мономер)в подходящем растворителе в присутствии инициатора А-источника свободных радикалов

Стадия инициирования цепи: иниц-р А распадается на свободные радикалы А → 2R·(k1) затем часть радикалов вступает в реакцию R· +М→RМ·( k2). Скоростью инициирования цепи является скорость образования частиц RМ· , полагают, что υ2>>υ1. Обозначают через ƒ долю радикалов R· которые действительно участвуют в стадии инициирования, т.е. образования RМ·, ƒ называют эффективностью процесса инициирования. Стадия развития цепи

RМ·+М→ RМ2·(kr)

RМ2·+М→ RМ3·

RМi·+M→ RМi+1·, где i=1,2,…..,∞

Допускают, что константы скорости всех этих реакций равны kr.

Стадия обрыва цепи: Учитывают только реакцию рекомбинации радикалов: RМј·+ RМk·→ RМј+k·(kƒ),где ј и k изменяются от 1 до ∞ и kƒ – константа скорости обрыва цепи, не зависящая от ј и k.

Задание: а) получите выражение для скорости инициирования υ2 в зависимости от k1, ƒ и [А]

б) покажите в предположении наличия длинных цепей, что скорость расходования мономера можно записать в виде υr = k[M][A]1/2. Выразите k через kr, kƒ, k1 и ƒ;

в) для определения параметра ƒ проводят следующий опыт : 15,45 г метилметакрилата и 0, 2096 г азодиизобутиронитрила (инициатор), меченного изотопом 14С, нагревают при 500С в течение 55 мин. Получено 1,6826 г полимера , который содержит 0,042% азодиизобутиронитрила. Константа разложения инициатора k1 равна 1,2·10-4 мин-1 при 500С. Вычислите эффективность этого инициатора.

*Решение:* а) согласно условию задачи, образование радикалов RМ· кинетически определяется первым этапом, т.е. образованием R·

* + 1. d [R·]
* ——— = k1[A] (1)
  + 1. dt

d [RМ·] d [R·]

υ2 = ———— = ƒ——— 2ƒ k1[A] (2)

dt dt

б) в стадии продолжения цепи радикал RМ· образуется по реакции

R·+ М → RМ1·( k2) (3)

и исчезает в результате протекания следующей

RМ1·+М→ RМ2·( kr) (4)

Схемы реакций (3) и (4) позволяют получить выражение для скорости образования RМ1·

d[RМ1·]

———— =2ƒ k1[A]- kr [RМ1·][M] (5)

dt

Кроме этого, каждый радикал RМ1· расходуется в реакции обрыва RМ1·+ RМk· → RМ1+k· (6)

Это позволяет получить выражение для скорости его расходования

d[RМ1·] k=∞

———— = - kƒ[RМ1·](∑ [RМk·]) (7)

dt k=1

В итоге, подставляя (7) в (5), имеем

d[RМ1·]

———— = 2ƒ k1[A]- kr [RМ1·][M]- kƒ[RМ1·](∑ [RМk·])=

dt =0 (8)

Это рассуждение можно применить к радикалу RМi·

d[RМi·]

**——— =** kr [RМi-1·][M] - kr [RМ1·][M] -

dt

-kƒ[RМ1·](∑ [RМk·])=0 (9)

Суммируя уравнение (8) и (9) для всех радикалов, получают k=∞

2ƒ k1[A]- kr [RМ1·][M]- kƒ[RМ1·](∑ [RМi·])(∑ [RМk·])=0

k=1 (10)

Для длинных цепей, i→∞, [RМi·]→0 уравнение (10) упрощается k=∞

2ƒ k1[A] - kƒ[RМ1·](∑ [RМi·])(∑ [RМk·])=0 (11)

k=1

Поскольку i и k могут принимать одинаковые значения, можно записать

k=∞

∑ [RМi·]= (∑ [RМk·]) (12)

i k=1

с учетом уравнения (11)

2ƒ k1[A]

( ∑ [RМi·])2= ————— (13)

i kƒ

Скорость расходования в процессе полимеризации равна d[M]

υ = - ——— = 2ƒ k1[A]+ kr[M]( ∑ [RМi·]) (14)

dt i

или, с учетом (13), 2ƒ k1[A]

υ= 2ƒ k1[A]+ kr[M](————)1/2 (15)

kƒ

Согласно условию , инициатор реакции (А) присутствует в очень малом количестве по сравнению с мономером, поэтому выражение (15) упрощается и приобретает искомый вид:

υ= k[M][A]1/2, (16)

где 2ƒ k1

k= kr(————)1/2 (17)

kƒ

Полученное уравнение идентично указанному в условии;

в) инициатор расходуется согласно кинетическому закону реакции первого порядка

k1 d[A]

А → 2R·; - —— = k1[A] (18)

dt

Это соотношение выполняется и для количества вещества А, выраженного через массу m:

dm

- —— = k1m (19)

dt

Интегрированием уравнения (19) получают

m0 – m =mo (1-e-k1t) (20)

Для малых значений k1t экспоненту разлагают в ряд, ограничиваясь двумя первыми членами. Количество израсходованного инициатора будет равно m0 – m =mo k1t= 0,2096·1,2·10-4 ·55= 1,383 мг, где m0- начальное количество инициатора.

Затем находят количество инициатора, содержащегося, согласно условию, в полимере mА=1,6826·4,2·10-4= 0,707 мг. Эффективность инициирования равна

mА 0,707

ƒ = ———— = ———— = 0,51 (21)

m0 – m 1,383

Можно сделать вывод: только половина инициатора обладает энергией, достаточной для того, чтобы вызвать процесс полимеризации.

**1.3 Задачи**

1. Для термического разложения R2 предложен следующий цепной механизм

R2 → 2R (1)

R + R2 → PB +R′ (2)

R′ → PA + R (3)

2R → PA + R (4)

Где, R2, PA, PB – стабильные углеводороды, R, R′ - свободные радикалы. Найдите кинетическое уравнение для скорости разложения R2 в зависимости от его концентрации и констант скорости элементарных стадий.

d[R2] k1

Ответ: - ——— = k1[R2] + k2(——)1/2[R2]3/2

dt k4

1. Реакция протекает по следующему цепному механизму

AH → A· + H·  (1)

A· → B· + C (2)

AH + B· → A· + D (3)

A· + B· → P, (4)

Где A·, B·, H· - свободные радикалы.

А. Укажите стадии инициирования, продолжения и обрыва цепи.

Б. Получите кинетическое уравнение для скорости разложения соединения АН в зависимости от его концентрации и констант скорости элементарных стадий.

d[AH] k1k3

Ответ: - ——— = (k1+ ——)[ AH]),

dt 2 kk4

k1 8 k2k3

где k= ——[1+ (1+ ———)1/2]

4k4 k1 k4

1. Цепной механизм термического разложения органического вещества имеет вид

k1

A1 → R1 + A2 E1 = 320 кДЖ · моль-1

k2

R1 + A1 → R1H + R2 E2 = 40 кДЖ · моль-1

k3

R2 → R1 + A3 E3 140 кДЖ · моль-1

k4

R1 + R2 → A4 E4 = 0,

Где, R1, R2, - очень активные свободные радикалы, Ai – устойчивая молекула.

Вычислите значение кажущейся энергии активации суммарной реакции, если известно выражение для скорости расходования вещества

d [A1] k1 k2 k3

Ai υ = - ——— = ( ——— )½ [A1]

dt 2k4

Ответ: Екаж = 250 кДж·моль-1

1. Реакция протекает по следующему цепному механизму

1

I → R· + R·

2

R· + M → P + R′·

3

R′· + N → Q + R·

4

R· + R· → Z

А. Напишите стехиометрическое уравнение химической реакции.

Б. Получите выражение для скорости реакции в зависимости от концентраций I, M, N и констант скорости элементарных стадий.

Ответ: A. M+N = P+Q; Б. υ = k2(k1/ k4)1/2[M][I]1/2

1. Для пиролиза этана О. Райс и К. Герцфельд предложили цепной механизм:

1

C2H6 → ·CH3 + ·CH3

2

·CH3 + C2H6 → CH4 + ·C2H5

3

·C2H5 → C2H4 + H·

4

H· + C2H6 → H2 + ·C2H5

5

H· + ·C2H5 → C2H6

А. Найдите выражение для скорости образования этилена в зависимости от концентраций этана и констант скорости элементарных стадий, полагая, что k1 « ki.

Б. Используя указанную схему процесса. Укажите, какие образуются продукты при пиролизе смеси C2H6 и C2D6: (а) только Н2 и D2, (b) только HD или (с) Н2, HD и D2.

Ответ: А. υ=( k1 k3 k4/ k5)1/2 [C2H6] Б. (с)

1. Для реакции Н2 и Br2 энергии активации стадий продолжения цепи

2

Br· + H2 → HBr + H·

3

H· + Br2 → HBr + Br·

соответственно равны 76 и 4 кДЖ · моль-1.

А. Для стехиометрической смеси Н2 и Br2 при 500 К оцените, во сколько раз концентрация радикалов Br· превышает [Н·].

Б. Сравните концентрации Br· и H· в смеси (а) с [Br·], полученной при той же температуре в сосуде, содержащем только Br2 при одинаковом парциальном давлении, а также с концентрацией H·, полученной при той же температуре в сосуде, содержащем только H·, при одинаковом парциальном давлении.

Ответ: А. 7·106 Б. [Br] не изменяется; [H] существенно выше

1. Реакция образования фосгена

CO + Cl2 → COCl2

протекает как неразветвленная цепная реакция, и при значительных степенях превращения ее скорость определяется опытным выражением

d [COCl2]

————— = k [CO] [Cl2]3⁄2

dt

Выведите кинетическое уравнение для скорости образования фосгена и покажите, при каких условиях это уравнение согласуется с опытными данными, используя цепной механизм процесса

k1

Cl2 + M → 2Cl· + M

k2

CO + Cl· → ·COCl

k3

·COCl + Cl2 → COCl2 + Cl·

k4

COCl → CO + Cl·

k5

Cl· + Cl· + M → Cl2 + M

Ответ: При условии k4>> k3 [Cl2],

k2k3

kоп= ———( k1/ k5)1/2

k4

**8\***. Диметиловый эфир диссоциирует в определенных условиях с образованием этана и этанала (C2H5)2O → C2H6 + CH3CHO. В этом случае наблюдаемый порядок реакции равен 1. Покажите на основании предложенного цепного механизма процесса, что указанная реакция действительно имеет первый порядок

k1

(C2H5)2O → ·CH3 + C2H5O·CH2 (1)

k2

·CH3 + (C2H5)2O → C2H6 + C2H5O·CH2 (2)

k3

C2H5O·CH2 → ·CH3 + CH3CHO (3)

k4

·CH3+ C2H5O·CH2 → (C2H5)2O (4)

d[CH3CHO]

Ответ: υ= —————— = k[(C2H5)2O], где

dt

k1k2k3

k= (————)1/2

k4

**9\*.** Для эквимолярной смеси водорода и дейтерия Н2 + D2 → HD были получены следующие данные для начальных давлений р0 смеси при 1000 К:

р0, торр………………………………………4 8

τ½, с……………………………………… 192 135

А. Определите общий порядок этой реакции.

Б. Предложен следующий цепной механизм процесса:

H2 ↔ 2H

] инициирование (быстрое)

D2 ↔ 2D

H + D2 ↔ HD + D

] продолжение (медленное)

D + H2 ↔ HD + H

H + D → HD обрыв

Получите кинетическое уравнение реакции. Удовлетворяет ли рассматриваемый механизм полученному в п. а) значению общего порядка реакции?

Ответ: А. n= 1,5. Б. υ=К(PH2)1,5

**10\*.** Известно, что скорость реакции 2O3 →3O2 существенно увеличивается в присутствии Cl2 . Предложен следующий цепной механизм процесса

Cl2 + O3 → ClO· + ClO2· (1)

ClO2· + O3 → ClO3· + O2 (2)

ClO3· + O3 → ClO2· + 2O2  (3)

ClO3· + ClO3· → Cl2 + 3O2 (4)

Радикалы ClO·, образующиеся по стадии (1), разрушаются без участия в продолжении цепи.

А. Выразите [ClO3·] через [Cl2], [O3] и ki.

Б. Получите выражение для скорости образования кислорода, пренебрегая О2, полученными по стадии (4). Какова роль хлора?

В. Оцените среднюю длину цепи.

Г. Выразите опытную энергию активации через Еi различных элементарных стадий.

Ответ: А. [ClO3·]= (k1/2 k4)1/2[Cl2]1/2[O3]1/2.

Б. υ= { k1/2 k4}1/2 k3[Cl2]1/2[O3]3/2, Cl2-катализатор процесса

В. l≈ k3(1/ 2k1k4)1/2([O3]/[ Cl2])1/2 ;Г. Еа= Е3+0,5(Е1-Е4)

**11\*.** Для реакции в газовой фазе H2 + NO2 = H2O + NO предложен следующий цепной механизм

k1

H2 + NO2 → H· + HONO

k2

H· + NO2 → OH· + NO

k3

OH· + H2 → H2O + H·

k4

OH· + NO2 → HNO3

Покажите, что этот механизм позволяет получить кинетическое уравнение вида

d [H2O]

————— = k′ [H2]2

dt

Объясните, почему это уравнение не включает концентрацию NO2, который участвует стадии инициирования.

d [H2O]

Ответ: ——— = k1k3/k4[H2]2,

dt

[NO2] распределяется между стадиями инициирования и обрыва

**12\*.**  Гексаметилсилан Me3SiSiMe3 (вещество А) изомеризуется в метантриметилсилил (вещество В). Этот процесс ускоряется в присутствии паров толуола. Был предложен следующий механизм реакции для интервала температур 700 – 800 К

k1

Me3SiSiMe3 → 2Me3Si

k2

Me3Si + PhMe → Me3SiH + Ph·CH2

k3

Ph·CH2 + Me3SiSiMe3 ↔ PhMe + Me3SiSi(·CH2)Me2

k-3

k4

Me3SiSi(·CH2)Me2 → Me3Si·CH2SiMe2

k5

Me3Si·CH2SiMe2 + PhMe → Me3SiCH2Si(H)Me2 + Ph·CH2

k6

Ph·CH2 + Ph·CH2 → PhCH2CH2Ph

А. Получите выражение для скорости образования вещества В в зависимости от концентрации А, толуола и констант скорости различных стадий процесса.

Б. Оцените аррениусовскую энергию активации при образовании продукта В через энергии активации элементарных стадий, считая, что k4 » k-3 [PhMe].

d[B] k1 [A]3/2

Ответ: А. ——— = k3 k4(——)1/2—————

dt k6 k4+ k-3[PhMe]

Б. Еа= Е3+0,5(Е1-Е6)

**13.**  Для реакции образования HBr из H2 и Br2 предложен цепной механизм реакции

k1

Br2 +M → 2Br· + M E1 = 192,9 кДж · моль-1

k2

Br + H2 → HBr + H E2 = 73,6 кДж · моль-1

k3

H + Br2 → HBr + Br E3 = 3,8 кДЖ · моль-1

k4

H + HBr → H2 + Br E4 = 3,8 кДж · моль-1

k5

2Br + M → Br2 + M E5 = 0,

Где М – любая молекула в газовой фазе. Вычислите значение опытной энергии активации суммарный реакции H2 + Br2 → 2HBr, если известно кинетическое уравнение для скорости образования HBr

d [HBr] k[H2] [Br2]½

υ= ———— = ——————

dt [HBr]

1+k′ ——

[Br2]

k4

Где k = 2k2(k1⁄ k5 )½ и k′ = —. Каким образом константа k′ зависит от k3

температуры?

Ответ: Еа= 170 кДж ·моль-1; k′ практически не зависит от температуры

**14.\*** Для реакций термолиза этанала в газовой фазе CH3CHO → CH4 + CO предложен следующий цепной механизм

k1

CH3CHO → ·CH3 + ·CHO

k2

·CHO → CO + H·

k3

H + CH3CHO → H2 + CH3C·O

k4

CH3C·O → ·CH3 + CO

k5

·CH3 + CH3CHO → CH4 + CH3C·O

k6

2 ·CH3 → C2H6

А. Получите кинетическое уравнение для скорости расходования CH3CHO и образования различных продуктов.

Б. Как изменятся выражения для скорости расходования СН3СНО и образования продуктов в случае длинных цепей, т.е. когда k1 « ki?

d[CH3CHO] k1

Ответ: А.υ=- —————— = 2 k1[CH3CHO]+ k5(—)1/2[CH3CHO]3/2;

dt k6

d[CH4] k1 d[H2] d[C2H6]

————= k5(—)1/2[CH3CHO]3/2;—— =————= k1[CH3CHO];

dt k6 dt dt

d[CO] k1

——— = k1[CH3CHO]+ k5(—)1/2[CH3CHO]3/2.

dt k6

d[CH3CHO] d[CH4] d[CO]

Б. Если k1«ki , то υ= - ——————= ———= ——— =

dt dt dt

= k5(k1/ k6)1/2[CH3CHO]3/2, т.е. протекает основная реакция

CH3CHO → CH4 + CO.

**15.** При изучении реакции хлорирования этана C2H6 + Cl2 → C2H5Cl + HCl (V, T=const) экспериментально показано, что реакция имеет порядок а по Cl2 и b по C2H5. На основании предложенного механизма процесса

Cl2→ 2Cl·(k1)

C2H6 + Cl· → · C2H5+ HCl(k2)

·C2H5 + Cl2→ C2H5Cl + Cl·( k3)

Cl· + Cl·→ Cl2 (k3)

и используя принцип квазистационарных концентраций по отношению к радикалам Cl· и ·C2H5, найдите :

а) кинетическое уравнение для скорости образования НСl с указанием численных значений а и b для опытного уравнения;

б) численное значение опытной константы скорости и укажите ее размерность, если известны значения констант элементарных стадий при температуре 575 К: k1 / k4 = 5,30× 10-23 M, k2 = 4,19 · 1010 л · моль-1· с-1 , k3 = 5,27 · 109 л · моль-1 × с-1 .

Ответ: а) υ= k2(k1/ k4)1/2[C2H6][Cl2]1/2

б) kоп= 0,305 л1/2·моль-1/2·с-1

**16.\*** Для объяснения пиролиза метоксиметана CH3OCH3 предложен цепной механизм

CH3OCH3 → ·CH3 + CH3O· (k1)

·CH3 + CH3OCH3 → CH4 + ·CH2OCH3 (k2)

·CH2OCH3 → НСНО + ·CH3 (k3)

CH3O· → Н·+ НСНО (k4)

Н· + CH3OCH3 → ·CH2OCH3 + Н2 (k5)

2 ·CH3 → C2H6

А. Выразите концентрации всех радикалов через [CH3OCH3] и ki различных элементарных стадий.

Б. Выведите кинетическое уравнение для скорости реакции через убыль исходного вещества либо через образование основных продуктов (CH4 и HCHO). При каких условиях эти выражения для скорости реакции совпадают? Какая стадия процесса является лимитирующей?

Ответ: А.[ CH3O·]=( k1/ k4)1/2[CH3OCH3]; [Н·]=( k1/ k5);

[·CH3]=(k1/k6)[CH3OCH3]1/2;[·CH2OCH3]= k2/k3(k1/k6)1/2[CH3OCH3]3/2+

+ k1/k3[CH3OCH3];

d[CH3OCH3]

Б. υ= - ————— =2k1[CH3OCH3]+ k2(k1/k6)1/2[CH3OCH3]3/2

dt

d[CH3OCH3] d[НСНО] d[CH4]

υ=- —————— = ————— =——— ,

dt dt dt при условии, что

2k1[CH3OCH3]« k2(k1/k6)1/2[CH3OCH3]3/2, т.е. стадия (1)

лимитирующая.

**17.\*** Экспериментальное изучение термического разложения F2O в диапазоне начальных давлений (1- 100 кПа) и температурном интервале (500 – 580 К) привело к уравнению вида

d [F2O]

- ————— = k1[F2O]2 + kII[F2O]3⁄2

dt

А. С помощью цепного механизма процесса разложения F2O

F2O + F2O → F·+FO· + F2O (k1)

F· + F2O → F2 + FO· (k2)

FO· + FO· → O2 + 2 F· (k3)

2 F· + F2O → F2+ F2O (k4)

покажите, что кинетическое уравнение для скорости расходования F2Oхорошо согласуется с опытным выражением.

Б. Определите значение энергии активации стадии (2) и энтальпии диссоциации связи (O-F) в F2O с учетом разумной оценки энергии активации

тримолекулярной стадии (4) и численных значений констант,

19350

kI = 7,8 · 1013 exp (- ———) [л·моль-1 ·с-1];

T

16910

kII = 2,3·1010exp (- ———)[л½·моль-½·с-1];

T

а также для Тср = 540 К.

0

ΔfHF2O, г =24,4 кДж·моль-1, ЕF-F= 156,9 кДж·моль-1,

EO-O= 498,3 кДж·моль-1..

d [F2O]

Ответ: а) - ——— = k1[F2O]2+k2(k1/k4)1/2[F2O]3/2,

dt

где k1= kI и k2(k1/k4)1/2= kII; б) Еа2~57,2 кДж·моль-1, Е(О-F)≈ 221 Дж·моль-1

**Глава2. Кинетика фотохимических реакций**

**2.1 Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Дайте определение термина «фотохимия» и укажите предмет исследований.
2. Объясните, в чем заключается причина протекания фотохимических реакций, часто невозможных при термическом воздействии на ту же реакционную систему?
3. Приведите примеры известных фотохимических процессов.
4. Сформулируйте закон Буге-Ламберта и приведите его математическую формулировку.
5. В чем заключается закон Бера?
6. Сформулируйте объединенный закон Буге-Ламберта-Бера и приведите его математическую формулировку.
7. В чем заключается первый закон фотохимии?
8. Приведите математическую формулировку закона Вант-Гоффа.
9. Проанализируйте случаи, когда Фотохимическая реакция имеет первый или нулевой порядок по концентрации поглощающего свет вещества.
10. Сформулируйте закон Эйнштейна-Штарка. В чем заключается его современная трактовка?
11. Что называют общим квантовым выходом ф фотохимической реакции? Укажите интервал принимаемых ф значений, ответ поясните.
12. Дайте определение первичного квантового выхода γ׳׳1. Может ли он принимать значения больше единицы?
13. Что называют вторичным квантовым выходом γ2? Какая существует связь между γ2, ф и γ1?
14. Какая величина носит название 1 Эйнштейн? Зависит ли она от природы излучения?
15. Расположите в порядке возрастания энергетической активности лучи разных участков спектра: зеленые, красные, ультрафиолетовые, желтые, инфракрасные.
16. в чем заключается начальная стадия поглощения света? Какова ее длительность?
17. Перечислите шесть возможных направлений второй стадии первичных процессов.
18. Охарактеризуйте направления, на которых происходят первичные химические процессы. Приведите примеры.
19. Какое состояние молекулы называется синглетным? Укажите временной интервал жизни возбужденного синглета.
20. Какие возможны другие состояния системы? Укажите временной интервал жизни возбужденного триплета.
21. Перечислите процессы, которые относятся к безызлучательным. В чем заключается процесс колебательной релаксации, и какова его длительность?
22. Охарактеризуйте процессы внутренней конверсии и интеркомбинационного перехода. Какова их длительность? Может ли триплетное состояние быть более реакционноспособным, чем основное синглетное? Ответ мотивируйте.
23. Какой процесс называют флуоресценцией? Для каких молекул она характерна? Каков временной интервал жизни для флуоресценции?
24. Какой процесс называют фосфоресценцией? Укажите временной интервал жизни для фосфоресценции.
25. Поясните термин «фотосенсибилизация». Приведите примеры.
26. какие реакции относят к вторичным процессам?
27. Какие характеристики фотохимических реакций определяют при кинетических исследованиях флуоресценции и фосфоресценции?
28. В чем заключается механизм Штерна-Фольмера? Какие первичные процессы учитываются в этом механизме?
29. Какую величину называют тушением? Покажите графически, на основании схемы Штерна-Фольмера, какие величины могут быть определены при экспериментальном исследовании?
30. Каким образом с помощью схемы Штерна-Фольмера, можно рассчитать первичный квантовый выход?
31. Какие существуют пути возбуждения фотопроцессов?
32. \* Выведите уравнения для квантовых выходов флуоресценции и реакций из синглетного возбужденного состояния простейшей кинетической схемы.
33. \* Получите соотношения для квантовых выходов фосфоресценции и реакции из триплетного возбужденного состояния простейшей кинетической схемы.
34. \*Какие существуют пути для оценки эффективной энергии активации безызлучательных процессов?
35. Каким образом находят энергию активации односторонней реакции из синглетного состояния?
36. \* Каким способом (и при каких условиях) можно оценить энтальпию реакции в возбужденном состоянии?
37. Поясните термины «динамическое тушение» и «статическое тушение». Каковы критерии выбора тушителей синглетных и триплетных возбужденных состояний?
38. \* Получите для простейшей схемы с учетом процесса тушения синглетного возбужденного состояния уравнение Штерна-Фольмера. Какую величину называют константой тушеня?
39. \* Получите уравнение Штерна-Фольмера для кинетической схемы процесса фотосенсибилизации.
40. Возможно ли протекание фотопроцесса, если энергия возбуждения сенсибилизатора значительно ниже энергии возбуждения реагента?

**2.2 Примеры**

**2.2.1**Энергия активации фотохимической реакции равна 30 ккал ·моль-1 . Какова должна быть минимальная длина волны света для того, чтобы инициировать эту реакцию? Чему равна частота этого света?

*Решение:* Находим частоту света по формуле

Е 30 ккал·моль-1 · 4,189 Дж

ν = ——— = ————————————————— =

NАh (6,022·1023 моль-1)(6,626·10-34 Дж·с)

= 3,15·1014 с-1

Для того, чтобы найти длину волны, находим волновое число

ν (3,15·1014 с-1)(10-2 м·см-1)

ω = —— = ——————————— = 10500 см-1

с 3·108 м·с-1

1 1

λ = —— = ———— = 953 нм

ω 10500 см-1

**2.2.2.** Свет с длиной волны 436 нм проходил в течение 900 с через раствор брома и коричной кислоты в CCl4. Среднее количество поглощенной энергии 1,919 ·10-3 Дж·с-1 . В результате фотохимической реакции количество брома уменьшилось на 3,83·1019 молекул.

Чему равен квантовый выход? Предложите механизм реакции, объясняющий квантовый выход.

*Решение*: В результате реакции поглотилось

1,919·10-3· 900 1,73 Дж

световой энергии. Энергия одного моля квантов составляет

Е = NАhс/λ = 6,022·1023 моль-1 ·6,626·10-34 Дж·с·3·108 м·с-1/436·10-9 м=

=2,74·105Дж.

Число молей поглощенных квантов смета:

n(hν) = 1,73/ 2,74·105 = 6,29·10-6.

Квантовый выход реакции равен

γ = n(Br2)/n(hν) = (3,83·1019/6,022·1023)/ 6,29·10-6 = 10

Такое значение квантового выхода характерно для цепной реакции, механизм которой может быть следующим6

Br2 + hν → Br + Br (зарождение цепи)

Br + C6H5CH = CHCOOH → C6H5CHBr- CHCOOH,

C6H5CHBr- CHCOOH + Br2 → C6H5CHBr- CHBrCOOH + Br,

Br + Br → Br2 (обрыв цепи) .

**2.2.3.**Предложен следующий механизм фотохимической реакции

k1

А + hν → А\* Ia

k2

А\* + М → А + М

k3

А\* → В + С

Найдите выражение для квантового выхода продукта В.

Ia – интенсивность излучения.

*Решение:* Используя принцип квазистационарных концентраций можно записать

d [A\*]

———— = k1I - k2[A\*][M] – k3[A\*](1)

dt

откуда

k1I

[А\*] = ———— (2)

k2[M]+ k3

согласно условию

d [В]

———— = k2[A\*][M] (3)

dt

подставляя [А\*] из (2), получим

d [В] k1 k3 I

———— = ——————— (4)

dt k3 + k2[M]

По определению квантовый выход равен

k1 k3

γ= ——————— (5)

k3 + k2[M]

**2.2.4.** Реакция хлорирования метана Cl2 + CH4 → CH3Cl + HCl допускает существование следующего механизма

Cl2→2Cl· инициирование

Cl· + CH4 → ·CH3 + HCl

·CH3 + Cl2 → CH3Cl + Cl·

·CH3 + HCl → CH4 + Cl· продолжение

Cl· + Cl· + М → Cl2 + М обрыв

(М – некоторая молекула реакционной смеси или стенка сосуда .)

А) определите, какой должна быть длина волны светового излучения на первой стадии, если известно, что энтальпия диссоциации Cl2 равна 242,5 кДж · моль-1 ;

Б) полагая, что скорость диссоциации молекулы хлора пропорциональна интенсивности I используемого электромагнитного излучения, получите аналитические выражения для концентрации свободных радикалов [Cl·] и [·CH3] в момент времени t.

*Решение:*а) находим значение энергии, необходимой для диссоциации одной молекулы Cl2

ΔНд 242.5·103

Е = ——— = ————— = 4,026·10-19 Дж · моль-1 .

NА 6,022·1023

Затем рассчитываем искомую величину длины волны

hс 6,626·10-34 · 3·108

λ = —— = ———————— = 4,993·10-7 м

Е 4,026·10-19

б) применим принцип квазистационарных концентраций к радикалам [Cl·] и [·CH3]:

d[·CH3]

———— = υ2- υ3- υ4 = k2[Cl·][ CH4] – k3[·CH3][ Cl2] –

dt

- k4 [·CH3][ HCl] = 0 (1)

d[Cl·]

———— =2υ1- υ2+ υ3+ υ4 - 2υ5 = 2k1I [Cl2]

dt

- k2[Cl·][ CH4] + k3[·CH3][ Cl2] +

k4[·CH3][HCl]–2k5[Cl2]2[M]=0 (2)

Суммируя выражения (1) и (2), получаем

k1I[Cl2]=k5[Cl2]2[M], (3)

откуда находим искомую концентрацию Cl·

k1I [ Cl2] [ Cl2]

[ Cl· ] =( —)½ (———)½ = k׳ (———)½ (4)

k5 [M] [M] ,

где

k׳ = (k1I/ k5)½ .

Концентрация [·CH3] рассчитывается из уравнения (1)

k2[Cl·][ CH4]

[·CH3] = ——————— (5)

k3[ Cl2]+ k4[ HCl]

Заменяя [ Cl· ] из выражения (4) и полагая k2k׳ = k׳׳, получаем

k׳׳[Cl2]½[ CH4]

[·CH3] = ————————— (6)

(k3[ Cl2]+ k4[ HCl])[М])½

**2.2.5.**Фотолиз Cr(CO)6 d в присутствии вещества М может протекать по следующему механизму:

Cr(CO)6 + hν → Cr(CO)5 + СО, I

Cr(CO)5 + CO → Cr(CO)6, k2

Cr(CO)5 + M → Cr(CO)5M, k3

Cr(CO)5M → Cr(CO)5 + M, k4

Предполагая, что интенсивность поглощенного света мала:

I<< k4[Cr(CO)5M], найдите фактор ƒ в уравнении

d[Cr(CO)5M]/dt = - ƒ[Cr(CO)5].

Покажите, что график зависимости 1/ƒ от [М]-прямая линия.

*Решение:* Применим приближение квазистационарных концентраций к промежуточному продукту Cr(CO)5:

d[Cr(CO)5]

————— = 0 = γ I - k2[Cr(CO)5][CO]- k3[Cr(CO)5] [М]+ k4[Cr(CO)5M]

dt

Из этого выражения можно найти квазистационарную концентрацию [Cr(CO)5]:

γI+ k4[Cr(CO)5M] k4[Cr(CO)5M]

[Cr(CO)5]= ———————— ≈ ——————

k2[CO]+ k3 [М] k2[CO]+ k3 [М]

Скорость образования продукта реакции Cr(CO)5М равна:

d[Cr(CO)5M]

—————— = k3[Cr(CO)5] [М]- k4[Cr(CO)5M]

dt

Подставляя квазистационарную концентрацию [Cr(CO)5], находим:

d[Cr(CO)5M]

—————— = -ƒ [Cr(CO)5M],

dt

где фактор ƒ определяется следующим образом:

k2k4[CO]

ƒ= ——————

k2[CO]+ k3[М]

Обратная величина 1/ƒ линейно зависит от [М]:

1 1 k3

—— = —— + ———— ·[М].

ƒ k4 k2k4[CO]

**2.3 Задачи**

1. При инициировании фотохимической реакции необходимая для возбуждения энергия равна 126 кДж · моль-1.

Определите численное значение величин, соответствующих этой энергии:

А) частота света;

Б) волновое число;

В) длина волны, нм;

Г) электронвольт.

Ответ: 3.16·1014 с-1; 10500 см-1; 952 нм; 1,31 эВ

1. Механизм димиризации соединения Х под действием света можно представить в следующем виде

k1

Х + hν → Х\*

k2

Х\* → Х + hν׳

k3

Х\* + Х → Х2

Рассчитайте квантовый выход образования Х2 в зависимости от концентрации Х, полагая, что [Х\*] мала и постоянна в течение процесса. Интенсивность излучения равна I.

Ответ: k1 k3 I[Х]

γ= ———————

k2 + k3[Х]

3. Энергия связи C-I в молекуле CH3I составляет 50 ккал · моль-1. Чему равна кинетическая энергия продуктов реакции

CH3I + hν → CH3 + I

При действии на CH3I УФ света с длиной волны 253,7 нм?

Ответ: Екин = 63 ккал · моль-1

1. Определите квантовый выход фотолиза йодоводорода, который протекает по механизму

HI + hν → H + I

H + HI → H2 + I

I + I → I2

Ответ: γ = 2

1. Рассчитайте квантовый выход фотохимической реакции

(CH3)2CO → C2H6 + CO

Протекающей под действием УФ света с длиной волны 313 нм. Исходные данные: объем реакционного сосуда 59 мл; среднее количество поглощенной энергии 4,40·10-3 Дж·с-1; время облучения 7 ч; температура реакции 56,70С; начальное давление 766,3 Торр; конечное давление 783,2 Торр. Ответ: γ = 0,167

1. Молекулы в сетчатке глаза человека способны передавать сигнал в зрительный нерв, если скорость поступления излучения равна 2 · 10-16 Вт. Найдите минимальное число фотонов, которое должно за 1 с попадать на сетчатку глаза, чтобы создать зрительное ощущение. Среднюю длину волны света можно принять равной 550 нм.

Ответ: 553 фотона

1. Аммиак разлагается УФ светом (длина волны 200 нм ) с квантовым выходом 0,14. рассчитайте энергию света (кал) , необходимую для разложения 1 г аммиака?

Ответ: 60 ккал

7. Сколько моль квантов энергии излучает лазер мощностью 0,1 Вт, длиной волны *X =* 560 нм в течение 1 ч?

Ответ: 1.7 · 10-3 моль

8. В каком из случаев квант света обладает большей энергией'

а) ω = 3651 см-1 (одна из колебательных частот поглощения воды);

б) *λ=* 1,544 А (рентгеновское излучение *СиКα);*

в) ν = 5,09 • 1014 Гц (одна из желтых линий в видимой части спектра натрия)?

Ответ: а) 7.25 ·10-20 Дж; б) 1,25·10-15 Дж; в) 3,38·10-19 Дж

9.Пропускание *(1,/10)* водного раствора, содержащего 0,94 г насыщенного кислородом миоглобина лошади в 100 мл при длине волны 580 нм в кювете с толщиной слоя 10 см, равно 0,847. Определите молярный коэффициент поглощения насыщенного кислородом миоглобина лошади (молекулярная масса равна 18 800).

Ответ: ε = 3,42 м2 · моль-1

10. Исследования показали, что коэффициент поглощения дез-оксигенированного гемоглобина человека (молекулярная масса равна 64 600) в водном растворе при рН 7 и длине волны 430 нм равен 53,2 м2 • моль-1. Оптическая плотность [D=-lg(*1,/10*)] при пропускании света той же длины волны через кювету с толщиной исследуемого раствора белка 1 см равна 0,108. Определите концентрацию дезоксигенированного гемоглобина в растворе.

Ответ: с= 2·10-4 М

11. Определите длину волны света, достаточную для разрыва связи С=0 в ацетоне, если энтальпия диссоциации связи равна 728 кДж • моль-1 . Будет ли эффективен источник света (например, ртутная лампа) с длиной волны 254 нм?

Ответ: λ = 164 нм

12. Для фотохимической реакции предложена следующая схема:

A+hν → 2R· *Ia*

А + R· → R· + В *к2*

R' + R· → R2 *k3*

Получите выражения для скорости убыли реагента А и образования продукта В.

d[A] *Ia*

Ответ: - ———— = *Ia + к2* (———)½ [А];

dt *k3*

d[В] *Ia*

- ——— = *к2* (——)½[А]

dt *k3*

13. Образец СН2СО облучается источником света в течение. 15,2 мин. Интенсивность поглощенного света *1а* равна 4,2 х 110-9 моль с-1. Определите количества каждого из образующихся газов, если квантовый выход по С2Н4 равен 1, по СО равен 2.

Ответ: nC2H4 =3,83·10-6 моль; nCО= 7,66·10-6 моль

14\*. Сосуд объемом 100 см3, содержащий водород и хлор при 0 0С, подвергался действию света с длиной волны 400 нм. Измерения с помощью термопары показали, что хлор поглощает в 1 с 1,1 • 10-6 Дж световой энергии. Парциальное давление хлора в те-иение минуты облучения уменьшается от 27,3 до 20,8 кПа. Определите квантовый выход процесса.

Ответ: γ = 1,3·106

15. Актинометр с уранилоксалатом облучался светом с длиной Волны 390 нм в течение 1980 с. Было найдено, что для титрования количества, кратного раствору уранилоксалата после облучения, требуется 24,6 мл 0,0043 М раствора перманганата калия по сравнению с 41,8 мл КМп04, необходимыми для титрования такого Ice количества раствора до облучения. Химическая реакция при титровании имеет вид

2Мп04- + 5Н2С204 + 6Н+ -» 2Мп2+ + 10СО2 + 8Н20

Найдите количество энергии, поглощенной в опыте за 1 с, считая, что квантовый выход реакции равен 0,57.

Ответ:5,03 ·10-2 Дж· с-1

16. В фотохимической реакции H2 + Cl2 → 2HCl квантовый выход равен 15000. В результате реакции из 0,240 моль Cl2 образовалось 2,98• 10-2 моль [[HCl. Сколько фотонов поглотил хлор?

Ответ: 5,98 • 1017

17. Определите скорость фотохимической реакции образования бромоводорода из простых веществ, протекающей по следующему цепному механизму:

Br2+ hν → 2Br, I

Br + H2 → HBr + H, k1

H + Br2 → HBr + Br, k2

H + HBr → H2 + Br, k3

Br + Br → Br2, k4

d[HBr] 2 k1(I/ k4)1/2[H2][ Br2]

Ответ: ——— = ——————————

dt k2[ Br2] + k3[HBr]

18. Рассчитайте концентрацию тушителя *D,* необходимую ддятого, чтобы квантовый выход фосфоресценции был равен **0,51.** Известно, что время жизни триплетного состояния, *τ1 =* 10-3 с *ц* константа скорости тушения *кТ=* 1010 л • моль-1· с-1.

Ответ: [D]=10-7 М

19. Раствор красителя под действием света с длиной волны 400 нм переходит в стабильное триплетное состояние. Определите интенсивность светового потока, выраженную в Вт-л-1, необходимую для поддержания устойчивой концентрации триплетного состояния 5 • 10-6 М в 1 л раствора, если известно, что квантовый выход триплетного состояния равен 0,9, время жизни триплета равно 2 -10-5 с.

Ответ: I=83 кВт· л-1

[B]·10-3, М………………………0 0,5 1,0 1,5 2,0

Iфл/I0фл ……………………….1,00 0,67 0,49 0,40 0,33

Определите среднюю продолжительность жизни возбужденного состояния синглета.

Ответ: τфд = 51нс

20. Определите длину волны света, необходимую для фотохимического разрыва связи Н—H, средняя энергия которой равна 431 кДж·моль-1. Какое из веществ Hg(r) или Na(r) будет лучшим центом фотосенсибилизации, зная, что их длины волн поглощения света соответственно равны 254 и 330 нм?

Ответ: 277 нм; Hg.

1. Для фотоизомеризации соединения А предложен следующий механизм процесса

k1

А+hν → А\*

А\* → А + *hν'*

k3

А\* + А <=>А2

k-3

Найдите выражение для квантового выхода продукта А2. Зависит ли квантовый выход от интенсивности поглощенного света?

k1k3[А] - k-3k2[А]I-1

Ответ: γ= —————————

k2+ k3[А]

22. Для определения числа поглощенных квантов энергии соединением НХ(г) в актинометре используют следующую реакцию

HN3 + Н20 + *hv* → N2 + NH2OH.

Концентрация азота в растворе равна 43,1 ·10-5 М до облучения и 51,2 • 10-5 М после 30 мин пропускания света.

A. Рассчитайте число квантов энергии, поглощенных в 1 с со единением НХ(Г), зная, что объем актинометра равен 1 л.

Б. Оцените квантовый выход процесса, если известно, что при поглощении количества квантов, найденных в п. А, разлагается 0,158·10-3 моль НХ.

B. Согласуется ли полученное значение квантового выхода с величиной, рассчитанной для следующего механизма реакции

***НX +*** *hv→Н·* ***+ X***

**Н· +** НХ→Н2 **+ Х**

**Х + Х→Х2.**

Ответ: А.0,45·10-7 Эйнштейн·с-1 . Б. γ=1,95. В. γ = 2

**Глава 3. Кинетика гетерогенных реакций**

**3.1 Примеры**

**3.1.1.** Образец сплава металла А и В длиной 0,5 см и образец металла В длиной 0,5 см спаяны друг с другом. Определите время, за которое в результате диффузии А из сплава в чистый слиток В на расстоянии от спая 0,01 и 0,2 см установится относительная концентрация А (сА/с0), равная 0,2, и D=const=2·10-9 см2/с.

*Решение:* Для определения времени диффузии используем уравнение Фика . Вначале вычисляем t для х=0,01 см, предварительно определив Z по уравнению

с/с0 = ½(1-erfZ); 0,2=1/2(erfZ); erfZ=0,6~Z

Затем вычисляем время по уравнению

x x 0,01

Z = ————; √t= ——— = —————; t=9,6 ч.

2√Dt Z2√D 0,6·2√2·10-9

Проверяем надежность полученных результатов и применимость уравнения Фика. Для этого подставляем найденные величины в уравнение

0,5≥5,6√2·10-9·9,6·3600≥0,046

Условия применимости уравнения выполняются, так как *l(xmax)>5,6√Dt.*

Повторяем расчет и вычисляем *t* для *х* = 0,2 см:

0,2

Z=06 = —————— ; t=3875 ч.

2√2·10-9

Проверяем применимость уравнения для *х* = 0,2 см:

0,5 ≥ 5,6 √2-10-9·3875·3600 ≥0,93.

Условие применимости уравнения не выполняется: l *(хта%)* <с *5,6√Dt.* Последний результат не надежен.

**3.1.2.**Рассчитайте время, за которое ширина диффузионной размы той зоны между сплавом АВ и металлом В станет равной 0,1см и D= const = 2-Ю-9 см2/ с.

Решение, Ширина диффузионной размытой полосы δ при диффузии в бесконечно протяженном теле (расстояние между фронтами диффузии) равна 2L или

δ = 2L = 2·5,б√Dt; 2,56√2.10-9t =0,1; t=11 ч.

**3.1.3.** На дно цилиндрического сосуда, залитого водой, помещен слой сахара. Сахар, растворяясь, диффундирует в объем раствора. Над сахаром раствор насыщен и концентрация его с0 постоянна. Высота столба жидкости 20 см. Вычислите, на каком растоянии *х* от границы раздела сахар—раствор относительная концентрация *с/с0* станет рав ной 0,8 через 16 сут; *D=*0,25 см2/сут. Учтите, что для данных условий *(t, D),* согласно уравнению , l = 11,2 см при 298 К.

Решение. Поскольку происходит нестационарная диффузия в полубесконечном пространстве, то для расчета используем уравнения :

0,8 = (1— erfZ); erf Z=0,2; Z = 0,2;

0,2 = х/2 √0,25·16; x = 0,8см.

1-е уравнение применимо для данных условий, так как l > *х* (11,2 > 0,8).

**3.1.4.** На дно цилиндрического сосуда, залитого водой, помещен слой сахара. Сахар, растворяясь, диффундирует в объем раствора. Над сахаром раствор насыщен и концентрация его *с0* постоянна. Высота столба жидкости 20 см и D = 0,25 см2/сут. Рассчитайте количество са хара, которое перейдет в раствор с 1 см2 поверхности за 16 сут, если *с0* = 2,565 моль/л.

Решение. Число молей сахара, растворившегося за 16 сут, рассчитываем по уравнению :

2cs D 2·2,565 0,25

J = —— **√**— = ———— √—— = 2,61·10-4

√π t 1000 16

моль/(сут·м2)

∆n = Jt =2,61·10-4·16 = 5,776·10-3 моль·cм2

mсахара =5,776·10-3·342,3 = 1,977 г/см2

**3.1.5.** Рассчитайте радиус молекулы белка, если его коэффициент диффузии в растворе сахара *D=* 6,39·10-7 см2/с, *Т =* 298 К. Считайте, что молекулы белка имеют сферическую форму.

Решение. Радиус молекулы белка рассчитываем по формуле

RT

r= ————

DNA

где n= 1,227·10-3 Па·с [М];

(8,314Дж/(моль·К))(298К)

r= ————————————————— =

(6,39·10-11м2/с)(6,02·1023)6·3,14(1,227·10-3Па·с)

= 2,79·10-9м.

**3.1.6.** Таблетка бензойной кислоты с площадью поверхности *S= 2* см2 помещена в раствор бензойной кислоты. Объем раствора 20 л, концентрация 0,003 моль/л. Раствор размешивали, в результате чего за 5 мин растворилось 0,001 моль C6H5COOH. Можно принять, что практически концентрация раствора при этом не изменилась. Концентрация кислоты в насыщенном растворе *cs* = 0,024 моль/л (298 К). Коэффициент диффузии бензойной кислоты *D* ='0,75 см2/сут. Вычислите константу скорости растворения *k,* скорость диффузии β, толщину приповерхностного слоя δ.

Решение. На границе приповерхностного слоя и поверхности таблетки концентрация постоянна и равна *с8.* Концентрация в массе раствора в течение рассматриваемого времени тоже постоянна, поэтому поток вещества через приповерхностный слой можно считать стационарным и

dc ∆c cs-c

——— = —— = ———

dx ∆x δ

Для стационарного потока уравнение принимает вид

dn ∆n DS

—— = —— = —— (cs-c)

dt t δ

Константы скорости рассчитываем по следующему уравнению, для чего находим. *DS/δ:*

DS ∆n 0,001·60·24

——— = ———— = —————— = 13714 см3/сут

δ t(cs-c) 5(0,024-0,003)

Подставляем числа для нахождения k и β

13714 D 13714

k= ——— = 0,6857 сут-1; β = —— = ——— 6857 см/сут

20·103 δ 2

DS 0,75·2

δ= ———— = ———— = 1,09·10-4 см

13714 13714

**3.1.7** Концентрация кислоты в насыщенном растворе cs = 0.024 моль/л (298 К). Коэффициент диффузии С6Н5СООН D=0,75 см2/сут. Концентрация раствора в ходе растворения изменялась. Таблетка бензойной кислоты с площадью поверхности S=2 см2 помещена в раствор бензойной кислоты.

.

Объем раствора 20 л, концентрация 0,003 моль/л. Раствор размешивали, в результате чего за 5 мин растворилось 0,001 моль С6Н5СООН. Определите время, за которое концентрация раствора станет равной 0,012 моль/л.

Решение. Поскольку концентрация раствора в рассматриваемом отрезке меняется, меняется и градиент концентраций в приповерхностном слое, т. е. процесс диффузии нестационарен. Используем уравнение. Так как

2,3 cs-c1

t1 =0; c1=0,003, то k = —— lg———

t2 cs-c2

Подставляем числа и решаем относительно t;

2,3 0,024-0,003

t2 = —— lg————— = 0,815 сут, или 19,55 ч.

0,6857 0,024-0,012

**3.1.8.** Металлический цинк площадью 20 см2 при 298 К растворяли в 700 см3 серной кислоты по уравнению

Zn + H2S04= ZnS04+ Н2

Вычислите скорость диффузии β и соотношение толщины диффузионных слоев (δ1/δ2) в опытах 1 и 3, используя следующие данные: Скорость перемешивания 400 об/мин.

Опыт ……… 1 2

τ, ч………………0 0,5 1

сH2SO4, г-экв/л……0,153 0,118 0,090

Скорость перемешивания 216 об/мин

Опыт…………….. 3

τ, ч………………... 0 0,5

сH2SO4, г-экв/л…… 0,080 0,069

*Решение:* Определяем константу скорости растворения. При t=0

2,3 ct=0

k= ———lg———

t2 ct

Определяем скорость диффузии β для опыта 1:

2,3 0,153

k1= —— lg——— = 0,519 ч-1

0,5 0,118

**V**k 700·0,519

**β**= —— = ———— 18,27 см/ч

**S 20**

Для опыта 3:

2,3 0,080

k3 = —— lg——— 0,296 ч-1

0,5 0,069

700·0,296

β3= ———— = 10,32 см/ч

20

По полученным значениям β рассчитаем толщину диффузионного слоя δ

D D δ1 10,32

δ1 = —— и δ3 = ——; —— = ——— = 0,56

β1 β3 δ3 18,27

Толщина диффузионного слоя при изменении числа оборотов уменьшилась почти в двое.

**3.1.9.** Над углем пропускают воздух при *Р =* const. В результате протекает реакция С + О2 = С02. Эффективную константу *k\**

определили при различных температурах. Результаты измерений и вычислений:

T, K…777 873 973 1073 1173 1273 1373 1673 (1/T)·103..1,290 1,145 1,026 0,930 0,85 0,785 0,728 0,636

k\* …0,073 0,447 2,15 6,81 13,72 19,49 24,40 26,90

lg k\*.-1,137 -0,35 0,332 0,832 1,137 1,29 1,369 1,429

Составьте уравнение типа

*lgk = A/T+const.*

Решение. Сопоставив уравнение lgk = *AIT* + const с уравнением, получим

*Е* —25,47·103

*А* =- — = —————— = 1 33- Ю3.

2,3 *R* 2,3·8,31

Для вычисления const подставляем в исследуемое уравнение значения lg *k* и *1/Т,* относящиеся к кинетической области протекания реакции для 973 К:

0,332=—1,33· 103/973+ const,

откуда const = 0,244. После подстановки чисел получим

lg k = 0,244 — 5573/T.

**3.1.10**. При исследовании кинетики реакции бромирования серебра Ag + VaBra = AgBr получены следующие данные (500 К, Рвг,= .— 170 мм рт. ст.):

t,c……………….. 1000 2000 3000 4000 6000

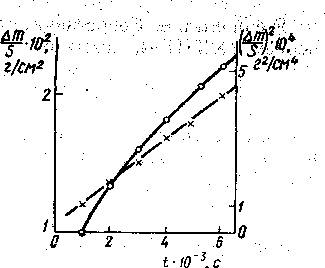
(∆m/S)·102, г/см2.. 1 1,34 1,61 1,84 2,24

(∆m/S)2·104, г/см4.. 1 1,8 2,6 3,4 5\_

Какие выводы о типе реакции можно сделать на основании результатов опыта? Вычислите константу скорости реакции.

Решение. Поскольку на металлическом серебре в ходе реакции образуется бромид серебра, можно предположить, что скорость реакции лимитируется скоростью диффузии Ag или Br через слой AgBr. Для проверки предположения строим графики зависимостей Am/S == ƒ(t)(1) и (∆m/S)2. = ƒ(t) (2). Прямая в координатах (∆m/S)2 — t подтверждает предположение о том, что реакция протекает в диффузионной области. Константу скорости *k\** находим из графика как тангенс угла наклона прямой:

tgα = k = 8,0·10-8 г2/(см4с).



**3.2 Задачи**

1. При исследовании скорости растворения алебастра CaS04 в воде при 298 К были получены следующие данные:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № опыта | Время растворения, ч | Концентрация CaS04 в 50 сма раствора, г | № опыта | Время растворения, ч | Концентрация CaS04  в 50 см3 раствора, г |
| I | 0  0,083 0,167 0,200 | 0,004 0,0274 0,0492 0,0566 | II | 0,  0,083 0,167 0,250 | 0,0.270 0,0480 0,0632 0,0736 |

Скорость перемешивания 2235 об/мин. Объем жидкой фазы равен 1 л; в 50 см3 насыщенного раствора при 298 К содержится 0,1047 г CaS04; площадь поверхности куска CaS04 31,55 см2. Толщина поверхностного слоя, окружающего твердый кусок, 5·10-6 м имеет концентрацию равную концентрации насыщенного раствора. Определите константу растворения и коэффициент массопереноса.

Ответ: kср.= 3,86 мин-1; D = 6·10-2 см2/ч

2.В кювете, заполненной водой, находится таблетка бензойной кислоты. В верхней части сосуда вода все время течет и концентрация С6Н5СООН в потоке равна 0. Концентрация в насыщенном растворе cs = 0,024 моль/л. С6Н5СООН растворяется и диффундирует к протекающей воде. Температура опыта 298 К, площадь Sкюветы = 2 см2, расстояние от таблетки до потока 5 см и масса таблетки *т =* 1 г, коэффициент *D =-* 0,75 см2/сут. Объясните, является ли этот процесс стационарным? Какое количество бензойной кислоты в указанных условиях растворяется за сутки?

Ответ: 7.2·10-6 моль или 8,8·10-4 г.

3. Кусок мрамора с постоянной площадью поверхности растворяется в 1 л 1 н. НС1, причем в течение первой минуты скорость растворения равна 5 г/мин. Раствор перемешивают с постоянной скоростью. Определите объем С02 (измеренный при н.у.), выделяющийся в течение 20 мин, а также время, необходимое на выделение такого же объема газа при погружении идентичного куска мрамора в 2 л той же кислоты.

Ответ: V =9,84 л, t=10,98 мин

4. Скорость растворения куска мрамора с постоянной площадьюповерхности в 1 н. НС1 равна 0,091 мг-экв/с в тот момент, когда титр кислоты понизился на 1/4 его первоначального значения. Сколько времени потребовалось, чтобы произошло такое падение концентрации?

Ответ: t = 39 мин 38 с.

5. Гипс CaS04-2H20 растворяется в воде при 298 К. Скорость перемешивания постоянная. Объем жидкой фазы 1 л. Площадь по верхности S неизменна и равна 31,55 см2. Коэффициент диффузии *D* = 1,45 см2/сут. Результаты опытов;

t,мин ………………… 0 5 10.

Концентрация раствора

в 50 см3, г - 0,027 0,048 0,063

Установите тип потока. Вычислите концентрацию насыщенного раствора (г) в 50 см3; *k = DS/bV.*

Ответ: сs = 0,1031 г/см3; k=6,45 ·10-2 мин-1 ; σ = 4,95·10-4 см.

6.Медный шар вращают в азотной кислоте и время от времени взвешивают. В течение первой секунды масса уменьшилась от 4,3465 до 4,0463 г, в течение второй —от 4,0463 до 3,7673 г. Средняя площадь поверхности за эти интервалы времени была соответственно равна 289,93 и 276,40 см2. Полагая, что объем кислоты очень велик и концен трация ее остается практически постоянной, рассчитайте, сколько меди растворится в течение шестой секунды, если средняя площадь поверхности за это время будет равна 225,15 см2.

Ответ: 0,23 г.

7. Сплавленная бензойная кислота, имеющая площадь поверхности 18 см2, погружена в воду, перемешиваемую с постоянной скоростью. Через известные промежутки времени из раствора отбирали 20 см3 пробы и титрованием определяли концентрацию бензойной кислоты. Толщина поверхностной пленки б оставалась постоянной. Концентрация насыщенного раствора бензойной кислоты равна

24,3 ммоль/л. Коэффициент диффузии *D* = 0,5·10-3 см2/мин. Результат титрования приведен ниже:

Время между отбором проб,

мин .....,,,,. 12 15 13,3

Концентрация раствора до и

после отбора пробы, ммоль/л 0,75 2,05 3,05 5,05

Объем жидкой фазы, см3 . . 1020 1000 980

Определите среднюю константу скорости процесса растворения и толщину поверхностного слоя.

Ответ: kср = 5,0·10-3 мин-1, δ = 19·10-6 м.

8. Пробирка с водой внесена в помещение с идеально сухим возду хом, температура которого 293 К- Вода испаряется, но уровень ее поддерживается постоянным. В пробирке отсутствует конвективное перемешивание. Сечение пробирки S = 0,05 см2. Давление насыщенно- го пара *РНго* = 0,023 атм. Вычислите коэффициент диффузии водяных паров в воздух, если расстояние до края пробирки 1,85 см, за 87,5 ч испарилось 1,94-10-3 моль воды. Проверьте полученную величину

*D,* используя соответствующее уравнение молекулярно-кинетической теории.

Ответ: *D=* 0,24 см2/с

9. В пробирку с водой, уровень которой поддерживается постоян ным, на расстоянии 20 см от поверхности воды помещают на сетке прокаленный сульфат меди. Сечение пробирки 0,05 см2. Пары воды диффундируют от воды к сульфату. Температура системы 293 К. Дав ление насыщенных паров воды Рн2о = 0,023 атм. Коэффициент диф фузии воды в воздух *Dнго —* 0,24 см2/с. При давлении паров воды у поверхности сульфата 6-10-2 мм рт. ст. начинается реакция

CuS04+H20 = CuS04-H20 (Р = const)

Вычислите: а) время, в течение которого концентрация паров воды на расстоянии 10 см от поверхности станет равной концентрации над поверхностью сульфата; б) массу воды, которую поглотит сульфат за 10 мин.

Ответ: r=24; m=6,2 ·10-3 г.

10. Реакционный сосуд разделен диафрагмой-катализатором на две части. По обе стороны диафрагмы-катализатора поступал при одном и том же давлении газ разного состава. Так как давление в обеих частях сосуда постоянно, то обмен веществ между частицами совершался только путем диффузии через диафрагму. С одной стороны диафрагмы подавали газ, содержащий в 1 см3 0,008 см3 ацетилена, с другой стороны — чистый воздух. Диффундирующий сквозь диафрагму ацетилен вымывался чистым воздухом и его определяли аналитически. Определите эффективный коэффициент диффузии *D*\*, если толщина диафрагмы б = 1,34 см, сечение ее S = 4,52 см2, скорость потока чистого воздуха *v —* 10 см3/с, скорость диффузии 2,6-10-3 см3/с.

Ответ: *D=*0,10 см2/с

**Литература**

1. Г.С. Каретников, И.В. Кудряшов. Сборник примеров и задач по физической химии. – М: Высшая школа, 1991
2. В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузменко, В.В. Лунин. Основы физической химии. Теории и задачи. – М: Экзамен, 2005
3. В.М. Байрамов. Химическая кинетика и катализ: примеры и задачи с решениями. М: Издательский центр «Академия», 2003